

Pentanoik ve Bütanoik Asit Varlığında Kalsiyum Laktat Sulu Çözeltilerinin Metastabil Bölge Genişliğinin Yeni Yaklaşımlarla İncelenmesi

Analysis of Metastable Zone Width of Calcium Lactate Aqueous Solutions with New Approaches in the Presence of Pentanoic and Butanoic Acid

Berçem KIRAN-YILDIRIM¹ , Aybala GENÇASLAN¹ , Sibel TİTİZ-SARGUT¹ 

¹ Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye

Öz

Kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin politermal yöntem kullanılarak belirlenen metastabil bölge genişliği üzerine soğutma hızının, Pentanoik ve Bütanoik asit varlığının etkisi self-consistent Nývlt-like eşitliği ve klasik üç boyutlu nükleasyon teorisine dayanan yeni bir yaklaşım kullanılarak değerlendirilmiştir. Değerlendirmeler sonucunda nükleasyon kinetik parametreleri olan görünür nükleasyon mertebesi, m , ve nükleasyon sabiti, K , ve safsızlık etkinlik faktörü, a_{eff} tespit edilmiştir. Saf ortamda ani nükleasyon mekanizması ile nükleli oluşumu söz konusu iken Pentanoik ve Bütanoik asit varlığında nükleli oluşum mekanizmasının değiştiği ve nükleilerin progresif nükleasyon mekanizması ile oluştuğu ortaya konulmuştur. Katkı maddesi olarak seçilen Pentanoik ve Bütanoik asitin büyüme ünitelerinin büyüyen nükleiyeye entegrasyonunu destekledikleri ve Bütanoik asitin bu entegrasyonda daha etkin olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metastabil bölge genişliği, nükleasyon, nükleasyon kinetiği, kalsiyum laktat pentahidrat, yağ asitleri

Abstract

The influence of cooling rate and the presence of pentanoic and butanoic acids on metastable zone width (MSZW) of calcium lactate aqueous solutions determined by polythermal method was evaluated by applying the self-consistent Nývlt-like equation and the novel equation of three-dimensional (3D) nucleation theory. As a result of the evaluations, nucleation kinetic parameters; the apparent nucleation order, m and nucleation constant, K and effectiveness parameter for the impurity, a_{eff} were determined. It has been revealed that the formation of nuclei changed in the presence of pentanoic and butanoic acids and Nuclei were formed by a progressive nucleation mechanism while the nuclei borned by instantenous nucleation mechanism. It has been revealed that while the nuclei are borned by instantenous nucleation mechanism in pure media, the mechanism of nuclei formation is changed in the presence of pentanoic and butanoic acids and nuclei are formed by a progressive nucleation mechanism. It was determined that pentanoic and butanoic acids selected as additives favoured the integration of growth units to growing nuclei and butanoic acid is more effective in this integration.

Anahtar Kelimeler: Metastable zone width, nucleation, nucleation kinetic, calcium lactate pentahydrate, fatty acids

I. GİRİŞ

Kalsiyum laktat, laktik asitin bir tuzu olup gıda sektöründe E327 kodlu katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Gıda sanayinde kalsiyum laktat şekerli yiyeceklere diş çürümelerini engellemek amacıyla ilave edilmesinin yanında, taze doğranmış meyvelerin tazeliğini korumak ve raf ömrünü uzatmak amacıyla acı bir tad bırakan kalsiyum klorür yerine de kalsiyum kaynağı olarak kullanılmaktadır [1,2]. Kalsiyum laktatın diğer kalsiyum kaynaklarına göre tercih edilmesinin başta gelen sebepleri çözünlürlüğünün oldukça yüksek ve biyoyararlılığının fazla olmasıdır [3]. Kullanım alanlarının başında kalsiyum eksikliğinde ortaya çıkan, kemik kaybının (osteoporoz), zayıf kemiklerin oluşumunun (osteomalazi/rikets), paratiroid bezinin (hipoparatiroidizm) aktivitesinin azalmasının ve ortaya çıkan çeşitli kas hastalıklarının önlenmesinde veya tedavisinde ilaç olarak kullanılması gelmektedir. Yeterli kalsiyum alımı yapması gereken hamileler, postmenopozal kadınlar, fenitoin, fenobarbital veya prednizon gibi bazı ilaçları alan kişiler tarafından kalsiyum takviyesini sağlamak amacı ile kullanılmaktadır. Endüstriyel

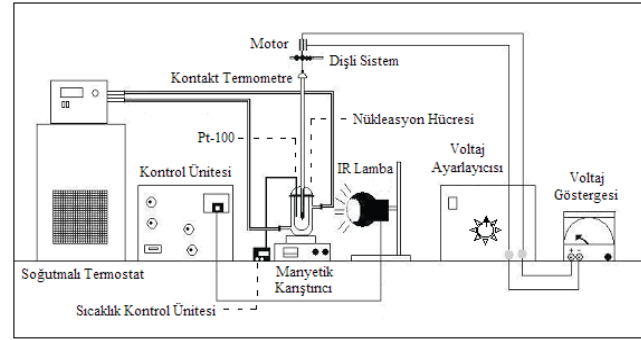
olarak üretilen kalsiyum laktatın ise yollarda buzlanmayı engellemede, çimento kurumasında hızlandırıcı olarak kullanıldığı farklı sektörler bulunmaktadır. Kalsiyum laktat ticari olarak değerli bir ürün olmasına rağmen; süt bileşimi, peynir üretim prosedürleri, peynir mikroflorası, paketleme ve olgunlaştırma sıcaklığı gibi çeşitli nedenlerin kompleks etkileşimi sonucu peynir yüzeyinde oluştuğu düşünülen kalsiyum laktat kristallerinin peynirin dış görünüşünde neden olduğu değişiklik tüketiciyi olumsuz olarak etkilemektedir [4]. Kalsiyum laktatın bu istenmeyen oluşumunun önüne geçilmesi ve diğer sektörlerde kullanılmak üzere üretilecek olan kalsiyum laktatın istenilen nitelikte olması için kristalizasyon kinetiğinin incelenmesi gerekmektedir. Kristalizasyon kinetiği, kristal bir ürünün saflığını ve tane boyut dağılımını doğrudan etkileyen mekanizmalar olan nükleasyon ve kristal büyüme hız kademelerinin belirlenmesi ile ortaya konulmaktadır. Bir kristalizasyon prosesinde her iki kademe için itici güç aşırı doymunluk olup, her çözelti metastabil bölge genişliği (MSZW) olarak tanımlanan maksimum aşırı doymunluk seviyesine sahiptir. Bu nedenle metastabil bölge genişliğinin bilinmesi kristalizasyon prosesinin kontrolü ve istenilen özelliklerde kristal ürün eldesi bakımından oldukça önemlidir. Sıcaklık, karıştırma hızı ve safsızlıkların varlığı gibi faktörlere bağlı olan MSZW üzerine safsızlıkların etkisi belirgin bir mekanizma ile açıklanamamakla birlikte literatürde safsızlık ve/veya katkı maddelerinin aşırı doymun çözeltinin stabilitesini etkilediği, kristallerin yüzey özelliklerini değiştirerek nükleasyon ve kristal büyüme hızlarını, kristallerin morfolojilerini değiştirebildiği belirtilmektedir [5]. Literatürde MSZW üzerine yapılan çalışmalar yaygın olarak Nyvlt tarafından önerilen politermal yöntemle yapılmış ve sonuçlar Eşitlik (1) kullanılarak değerlendirilmiştir. Ancak, bu eşitlikteki nükleasyon hız mertebesi, m , ve oldukça komplike birime sahip olan nükleasyon hız sabiti k_n parametrelerinin fiziksel önemleri ortaya tam olarak konulamamıştır. Ayrıca bu parametrelerin klasik 3D nükleasyon teorisi ile yeterli bağlantısı bulunmamaktadır. Yakın zamanda, Sangwal, metastabil bölge genişliği verilerine dayanarak nükleasyon kinetiğini açıklamak için, self-consistent Nyvlt-like eşitliği ve üç-boyutlu nükleasyon teorisinin yeni eşitliği olmak üzere iki yeni yaklaşım önermiştir [6,7].” Self-consistent Nyvlt-like eşitliği ile nükleasyon hız mertebesi ve nükleasyon sabiti parametresinin fiziksel önemleri ortaya konulabilirken, klasik üç boyutlu nükleasyon teorisine dayanan yaklaşım ile de safsızlıkların etkisi ayrıntılı olarak açıklanabilmektedir.

Bu çalışmada, kalsiyum laktatın nükleasyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla politermal yöntemle belirlenen kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin metastabil bölge genişliği [8] self-consistent Nyvlt-like eşitliği ve klasik üç boyutlu

nükleasyon teorisine dayanan yeni yaklaşım kullanılarak değerlendirilmiştir. Soğutma hızının ve katkı maddelerinin MSZW üzerine etkilerinin incelendiği bu çalışmada katkı maddesi olarak birçok peynir bileşiminde bulunan ve özellikle süt yağının bileşen olarak kullanıldığı gıdalarda ürüne belirgin bir tat katan kısa zincirli yağ asitleri olan Pentanoik ve Bütanoik asitler kullanılmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin metastabil bölge genişliğine farklı soğutma hızlarının (4,2 K/h, 9,6 K/h, 15,0 K/h, 30,0 K/h) ve Pentanoik ve Bütanoik asitlerin farklı konsantrasyonlarının (10, 25, 50 ve 100ppm) etkisi incelenmiştir. Politermal metot kullanılarak yapılan ölçümlerde Şekil 1’de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 1. Metastabil bölge genişliği ölçüm deney düzeneği

Kalsiyum laktat çözeltileri Merck firmasından temin edilen kalsiyum L-laktat pentahidrat kullanılarak 303 K’de ($30 \pm 0,1$ °C) doymun olacak şekilde hazırlanmış ve elde edilen çözelti 0,45 mm por çapına sahip filtreden süzülmüştür. Hazırlanan çözelti, aktif hacmi 80 mL olan nükleasyon hücresine konulmuş ve lineer soğutma hızında soğutulmuştur. Lineer soğutma hızı kontakt termometre ile birlikte çalışan bir motor, bir dişli, bir soğutmalı termostat ve bir IR-Lambanın kullanımı ile sağlanmıştır. Nükleasyon hücresinin iç sıcaklığı, sıcaklık kontrol ünitesine bağlı Pt-100 ile ölçülmüştür. Karıştırma işlemi bir manyetik karıştırıcı yardımı ile 330 rpm sabit karıştırma hızında yapılmıştır. Nükleasyon hücresinin içerisinde kristallerin görünmeye başladığı ilk sıcaklık nükleasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Metastabil bölge genişliği (maksimum aşırı soğuma, ΔT_{mak}), nükleasyon sıcaklığı ($T_{nük}$) ile doymunluk sıcaklığı (T_0) arasındaki farktır. Politermal yöntem ile saptanan metastabil bölge genişliği (ΔT_{mak}) ile soğutma hızı (R) arasındaki ilişkiyi Nyvlt aşağıdaki eşitlikle göstermiştir [6].

$$\log \Delta T_{\max} = \frac{1-m}{m} \log \left(\frac{dc}{dT} \right) - \frac{\log k_n}{m} + \frac{1}{m} \log R \quad (1)$$

Eşitlikte, m , nükleasyon mertebesi, k_n nükleasyon sabiti, c ise çözelti konsantrasyonunu ifade etmektedir. Yukarıdaki eşitliğe göre $\log \Delta T_{\max}$ ve $\log R$ arasındaki lineer ilişkiden nükleasyon mertebesi, m , ve nükleasyon sabiti, k_n parametrelerinin değerleri belirlenebilmektedir. Ancak belirlenen bu değerlerin fiziksel önemlerinin ortaya konulamaması ve nükleasyon sabitinin kompleks birime sahip olması, ayrıca bu parametrelerin 3D nükleasyon teorisi ile yeterli bağlantısının bulunması problemlerini ortadan kaldırmak için **self-consistent Nývlt – like eşitliği** olarak adlandırılan yeni bir yaklaşım önerilmiştir [6]. Bu yaklaşıma göre maksimum aşırı soğuma oranı ile soğutma hızı arasındaki ilişki Eşitlik (2)'de gösterildiği gibidir.

$$\frac{\Delta T_{\max}}{T_0} = \left(\frac{f}{KT_0} \right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{\Delta H_d}{R_G T_{\text{nük}}} \right)^{\frac{(1-m)}{m}} R^{\frac{1}{m}} \quad (2)$$

f , çözünen konsantrasyonu ile hesaplanan sabit (nuclei/hacim), ΔH_d , çözünme ısısı, R_G gaz sabitidir. Çözünme ısısı, ΔH_d değeri ise Eşitlik (3)'de gösterilen van't Hoff denklemi kullanılarak belirlenebilir.

$$\ln c^* = - \frac{\Delta H_d}{R_G T_0} + \frac{\Delta S_d}{R_G} \quad (3)$$

c^* incelenen bileşiğin mol fraksiyonudur.

$\ln \left(\frac{\Delta T_{\max}}{T_0} \right)$ ve $\ln R$ 'nin lineer bağımlılığı, Eşitlik (2)'de ki denklemin her iki tarafının logaritması alınarak Eşitlik (4)'de görüldüğü gibi ortaya konulabilir.

$$\ln \left(\frac{\Delta T_{\max}}{T_0} \right) = \phi' - \beta \ln T_0 + \beta \ln R = \phi + \beta \ln R \quad (4)$$

Eşitlik (4)'de ki,

$$\beta = \frac{1}{m} \quad (5)$$

$$\phi' = \frac{(1-m)}{m} \ln \left(\frac{\Delta H_d}{R_G T_{\text{nük}}} \right) + \frac{1}{m} \ln \left(\frac{f}{K} \right) \quad (6)$$

$$\phi = \phi' - \beta \ln T_0 \quad (7)$$

Eşitlik (4)'de görüldüğü üzere, $\ln \left(\frac{\Delta T_{\max}}{T_0} \right) - \ln R$ grafikleri çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden β , kayımdan da ϕ değerleri bulunur. Belirlenen değerlerden faydalanılarak; Eşitlik (5) ile görünür nükleasyon mertebesi, m ve Eşitlik (6) ve Eşitlik (7) kullanılarak yeni nükleasyon sabiti, K değerleri hesaplanır. Hesaplanan m değerine göre nükleasyon mekanizmasını ortaya koymak mümkün olmaktadır. Nükleasyon mertebesinin ≈ 3 değerinin

üzerinde olması, nükle oluşumunun progresif nükleasyon mekanizması ile olduğunu, buna karşılık düşük nükleasyon mertebesi değerleri ise nükle oluşumunun ani nükleasyon sonucu gerçekleştiğini ortaya koymaktadır [9,10].

Klasik üç boyutlu nükleasyon teorisine dayanan diğer bir yaklaşım da metastabil bölge genişliğinin değerlendirilmesi için kullanılmaktadır. Bu yaklaşıma göre $\left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}} \right)^2$ ve $\ln R$ arasındaki ilişki Eşitlik (8)'de görüldüğü gibi yazılabilmektedir.

$$\left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}} \right)^2 = F - F_1 \ln R = F(1 - Z \ln R) \quad (8)$$

$\left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}} \right)^2 - \ln R$ grafiğinin kayımından F değeri, eğiminden Z değerleri hesaplanabilmektedir. F değeri Eşitlik (9)'de görüldüğü gibi yazılabilir.

$$F = \frac{1}{ZB} \left(\frac{\Delta H_d}{R_G T_{\text{nük}}} \right)^2 \quad (9)$$

Eşitlik (9)'da görülen F eşitliğini, $F_1 = FZ$ denkleminde yerine koyduğumuzda Eşitlik (10) elde edilir.

$$F_1 = \frac{1}{B} \left(\frac{\Delta H_d}{R_G T_{\text{nük}}} \right)^2 \quad (10)$$

$$Z = \frac{F_1}{F} = \ln \left(\frac{f}{AT_0 R_G T_{\text{nük}}} \right) \quad (11)$$

Eşitlik (9)-(11) arasında görülen denklemler incelendiğinde, F ve F_1 değerlerinin, büyüme ortamında nükle oluşumunun kinetiği ile ilgili kinetik parametre olan A ve termodinamik parametre olan B parametreleri ile ilişkili olduğu görülmektedir. Nükleasyon hızı, J bu parametreler kullanılarak, klasik üç boyutlu nükleasyon teorisine dayanılarak, aşırı doyunluk, $\ln S_{\text{mak}}$ cinsinden Eşitlik (12)'de görüldüğü gibi yazılabilir [11].

$$J = A \exp \left[\frac{-B}{(\ln S_{\text{mak}})^2} \right] \quad (12)$$

$$B = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma \Omega^{\frac{2}{3}}}{k_B T_{\text{nük}}} \right)^3 \quad (13)$$

γ katı-sıvı ara yüzey enerjisi, Ω çözünen bir molekülün hacmi, k_B Boltzman sabitidir.

Safsızlıklar varlığında F ve Z değerleri Eşitlik (14) ve (15)'de görüldüğü gibi hesaplanabilmektedir [12-14].

$$F = F_0 (1 + b_1 \theta) \quad (14)$$

$$Z = Z_0(1 + \alpha_{eff}\theta) \quad (15)$$

b_1 sabiti Eşitlik (16)'da görüldüğü gibi yazılabilir.

$$b_1 = 3z - \alpha_{eff} \quad (16)$$

z sabiti adsorplanan safsızlık iyonlarının/moleküllerinin kimyasal doğası ile ilişkili bir sabittir ve Eşitlik (17)'de görüldüğü gibi yazılabilir [13].

$$\frac{(\gamma_0 - \gamma_i)}{\gamma_0\theta} \quad (17)$$

α_{eff} ise safsızlık etkinlik parametresidir ve Eşitlik (18)'de görüldüğü gibi yazılabilir. Bu eşitlikteki A_0 ve A_i parametreleri, sırasıyla saf ortam ve katkı maddesi varlığındaki parametrelerdir.

$$\alpha_{eff} = \frac{(A_0 - A_i)}{A_0} \quad (18)$$

Safsızlıkların varlığı büyüme ünitelerinin büyüyen nükleiyeye entegrasyonunu engelleyebilir ya da destekleyebilmektedir. Eğer safsızlık etkinlik parametresi α_{eff} , $0 \leq \alpha_{eff} \leq 1$ ise, safsızlıkların, büyüme ünitelerinin büyüyen nükleiyeye entegrasyonunu engellediği, $\alpha_{eff} < 0$ ise bu entegrasyonun safsızlık partikülleri tarafından desteklendiği söylenebilmektedir [12].

θ ise safsızlıklardan etkilenen büyüyen nükleinin aktif bölgelerinin fraksiyonudur ve Eşitlik (19)'da görüldüğü gibi Langmuir adsorpsiyon izotermi ile tanımlanabilir.

$$\theta = \frac{k_L c_i}{1 + k_L c_i} \quad (19)$$

Eşitlik (19)'da görülen, c_i safsızlık konsantrasyonu ve k_L ise Langmuir sabitidir. Langmuir sabiti, k_L Eşitlik (20)'de görüldüğü gibi ifade edilebilir.

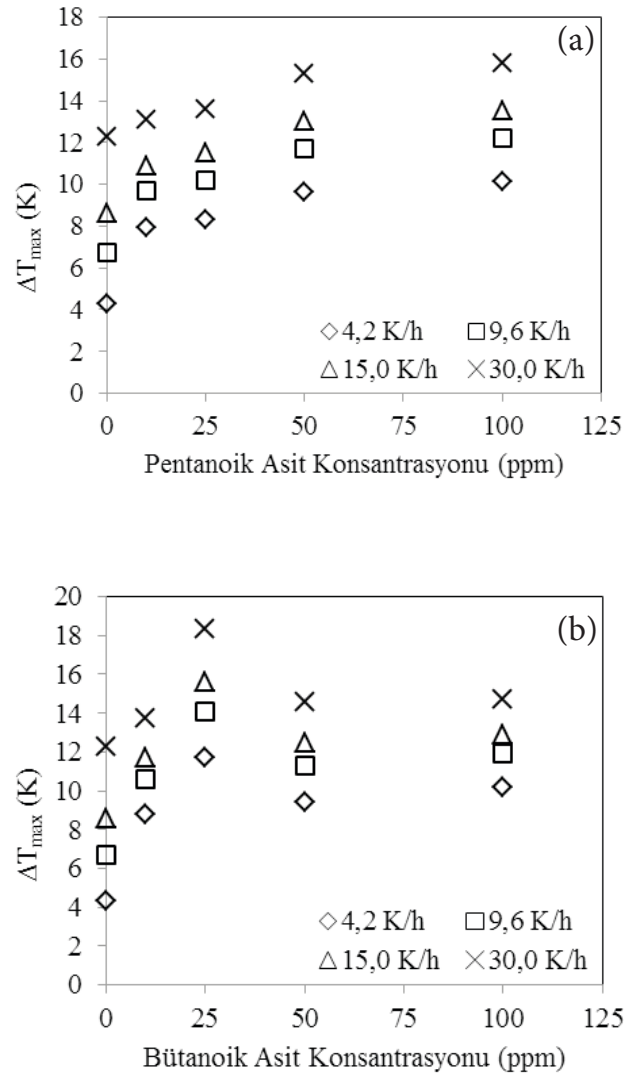
$$k_L = \exp\left(-\frac{Q_{diff}}{R_G T}\right) \quad (20)$$

Q_{diff} , diferansiyel adsorpsiyon ısıdır.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Daha önceki çalışmamızda politermal yöntem kullanılarak Pentanoik ve Bütanoik asit varlığında 4 farklı soğutma hızı için ölçülen kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin maksimum aşırı soğuma miktarlarının yağ asidi konsantrasyonuna karşı

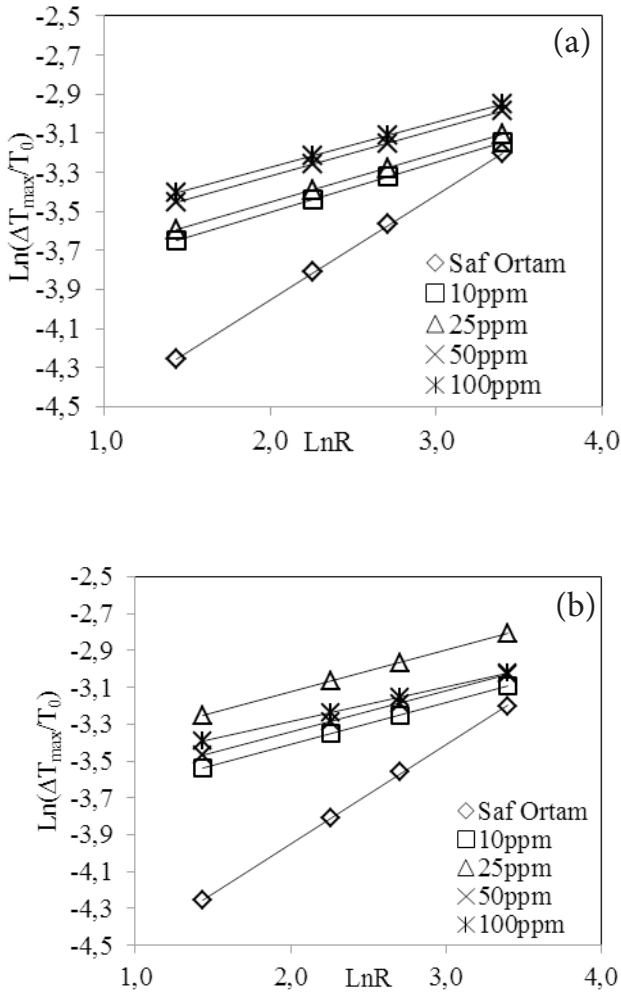
değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'den görüldüğü üzere, her iki yağ asidi için tüm soğutma hızlarında yağ asidi varlığında kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin metastabil bölge genişliği saf ortama göre artmıştır. Pentanoik asit varlığında metastabil bölge genişliğindeki artış pentanoik asit konsantrasyonu artışıyla devam ederken, Bütanoik asit varlığında ise, 25 ppm Bütanoik asit konsantrasyonuna kadar artmaya devam etmekte, daha yüksek Bütanoik asit konsantrasyonlarında ise düşme eğilimi göstermektedir.



Şekil 2. Maksimum aşırı soğuma, ΔT_{max} değerlerinin soğutma hızına ve (a) pentanoik ve (b) bütanoik asit konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi

Self-consistent Nývlt-like eşitliği kullanılarak sonuçlar tekrar değerlendirilmiş ve $\ln(\Delta T_{max}/T_0)$ -Ln R grafikleri

kullanılarak görünür nükleasyon mertebesi, m ve yeni nükleasyon sabiti, K değerleri hesaplanmıştır. Şekil 3-(a) ve (b) sırasıyla değişen Pentanoik ve Bütanoik asit konsantrasyonlarında $\ln(\Delta T_{\max}/T_0) - \ln R$ ilişkisini göstermektedir. Şekil 3 incelendiğinde, $\ln R$ artışına karşılık $\ln(\Delta T_{\max}/T_0)$ değerlerinin lineer olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 3. Saf ortam, (a) pentanoik asit ve (b) bütanoik asit varlığında $\ln(\Delta T_{\max}/T_0) - \ln R$ grafikleri

Şekil 3'te görülen grafiklerin eğim ve kayımdan sırasıyla β ve Φ değerleri ve bu değerlerden yararlanılarak, görünür nükleasyon mertebesi, m ve yeni nükleasyon sabiti, K değerleri hesaplanmıştır (Eşitlik (5)-(7)). Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur.

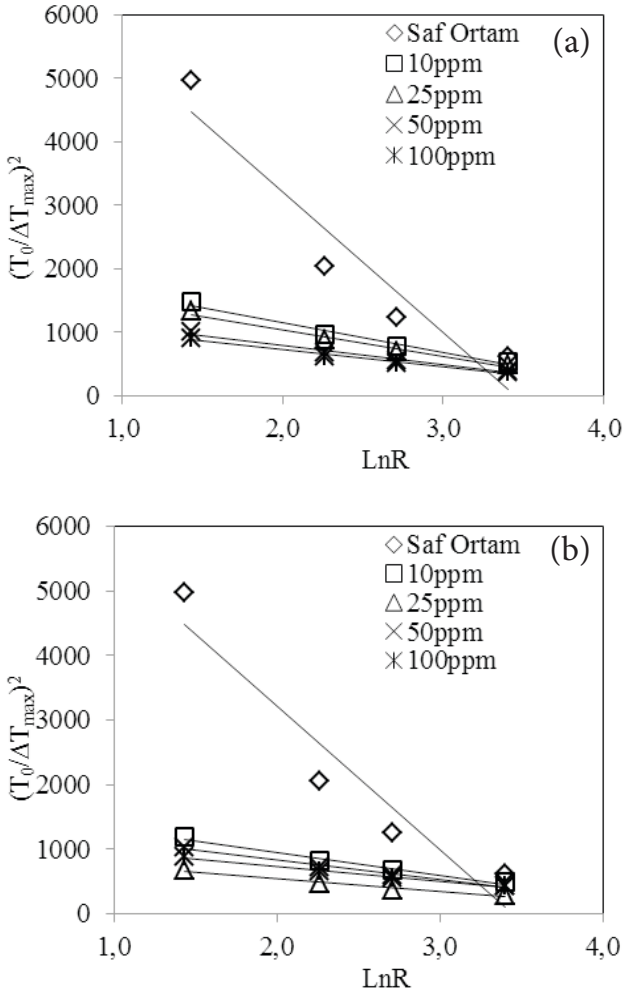
Tablo 1. Saf ortam, pentanoik ve bütanoik asitler varlığında hesaplanan m ve K değerleri

| Ortam | Yağ Asit Kons. (ppm) | Self-Consistent Nývlt – like Denklemi | | | | | |
|----------------|----------------------|---------------------------------------|--------|---------|----------|------------------------------|--------|
| | | β | m | $-\Phi$ | $-\Phi'$ | $K (x10^{30} m^{-3}.h^{-1})$ | R^2 |
| Saf Ortam | 0 | 0,5360 | 1,8657 | 5,0222 | 1,9596 | 0,2044 | 0,9998 |
| | 10 | 0,2566 | 3,8971 | 4,0176 | 2,5515 | 5,5400 | 1,0000 |
| | 25 | 0,2517 | 3,9730 | 3,9571 | 2,5190 | 5,2588 | 1,0000 |
| | 50 | 0,2366 | 4,2265 | 3,7925 | 2,4406 | 4,8495 | 1,0000 |
| | 100 | 0,2296 | 4,3554 | 3,7328 | 2,4209 | 5,0104 | 1,0000 |
| Büta-noik Asit | 10 | 0,2264 | 4,4170 | 3,8636 | 2,5700 | 10,4636 | 1,0000 |
| | 25 | 0,2260 | 4,4248 | 3,5756 | 2,2843 | 2,8522 | 1,0000 |
| | 50 | 0,2230 | 4,4843 | 3,7899 | 2,5157 | 8,7311 | 1,0000 |
| | 100 | 0,1882 | 5,3135 | 3,6635 | 2,5882 | 30,3439 | 1,0000 |

Tablo 1'den görüldüğü üzere yağ asitleri varlığında elde edilen K değerlerinin saf ortama göre artış gösterdiği açıkça görülmektedir. Nükleasyon mertebesinin (m), yağ asitleri varlığında belirgin şekilde arttığı ve bu artışın konsantrasyon artışı ile her iki yağ asiti varlığında da devam ettiği görülmektedir. Saf ortamda elde edilen $m=1,8657$ değeri, saf ortamda nükleli oluşumunun ani nükleasyon mekanizması ile gerçekleştiği, daha sonra oluşan nükleilerin büyüyüp, kristal olarak geliştiği ve çözelti hacminde üç boyutlu heterojen nükleasyonun ve/veya ikincil nükleasyonun olduğu bir göstergesi olduğu söylenebilir [10]. Buna karşılık, Pentanoik ve Bütanoik yağ asitleri varlığında ise m değerlerinin 3'ten büyük olması, nükleli oluşum mekanizmasının değiştiği ve nükleli oluşumunun progresif nükleasyon mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir. Dolayısıyla saf ortamda tüm nükleiler aynı anda oluşup, ardından yeni nükleli oluşumu olmadan büyüme gerçekleşirken, bu yağ asitleri varlığında, yeni kristal nükleilerinin, büyüyenlerin varlığında sürekli olarak oluştuğu söylenebilmektedir. Yağ asitleri varlığında nükleasyon mertebesinin saf ortama göre ortalama 2,5 kat arttığı görülmeyle birlikte, yağ asidi konsantrasyon artışı ile çok etkin olmasa da mertebenin artmaya devam ettiği tespit edilmiştir. Ani nükleasyon mekanizması dikkate alındığında; çözeltinin belirli sayıda aynı boyutta kristalitlerden oluşacağı söylenebilirken, progresif nükleasyon sonucunda herhangi bir zaman diliminde, çözelti içerisinde farklı boyutlarda kristaller olacağı söylenebilmektedir [10,15,16]. Katkı maddeleri varlığında ortaya konulan bu nükleasyon mekanizmasındaki değişim, kalsiyum laktatın istenmeyen kristalizasyonun ve ilaç sektöründe kullanılmak üzere üretilecek olan kalsiyum laktatın tane boyutunun,

Pentanoik ve Bütanoik yağ asitlerin konsantrasyonlarındaki değişim ile kontrol altına alınabileceği söylenebilmektedir.

Klasik üç boyutlu nükleasyon teorisine dayanan diğer bir yaklaşım ile katkı maddelerinin etkisi daha ayrıntılı olarak incelenebilmektedir. Bu amaçla Eşitlik (8)'e göre, $(\frac{T_0}{\Delta T_{max}})^2$ – ln R grafikleri çizilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir.



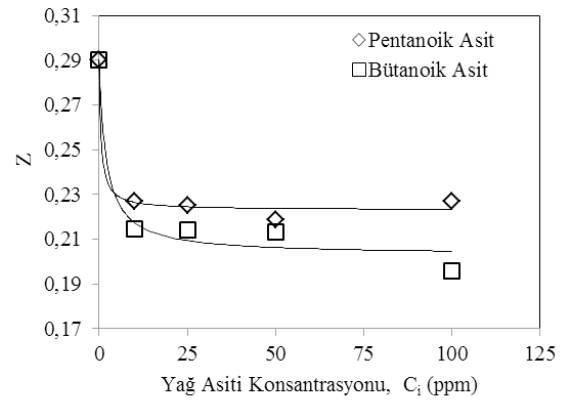
Şekil 4. Saf ortam, (a) pentanoik asit ve (b) bütanoik asit varlığında $(T_0/\Delta T_{max})^2$ – ln R grafikleri

Şekil 4'de görüldüğü üzere saf ortam ve her iki yağ asidi varlığında ln R değerlerindeki artış ile $(T_0/\Delta T_{max})^2$ değerlerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4'de sunulan grafiklerin kayım ve eğiminden sırasıyla F ve F_1 değerleri bulunmuş ve hesaplanan F_1/F oranları, Z değerleri olarak Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. F, Z ve regresyon katsayısı, R^2 değerleri

| Ortam | Yağ Asit Kons. (ppm) | 3D Nükleasyon Teorisine Dayanan Yaklaşım | | | |
|----------------|----------------------|--|---------|--------|--------|
| | | F | F_1 | Z | R^2 |
| Saf Ortam | 0 | 7679,40 | 2229,10 | 0,2903 | 0,9095 |
| | 10 | 2114,60 | 479,73 | 0,2269 | 0,9753 |
| Pentanoik Asit | 25 | 1894,40 | 426,20 | 0,2250 | 0,9761 |
| | 50 | 1409,80 | 308,59 | 0,2189 | 0,9787 |
| | 100 | 1207,70 | 274,35 | 0,2272 | 0,9799 |
| Bütanoik Asit | 10 | 1662,10 | 356,55 | 0,2145 | 0,9804 |
| | 25 | 935,05 | 200,42 | 0,2143 | 0,9805 |
| | 50 | 1445,00 | 307,79 | 0,2130 | 0,9810 |
| | 100 | 1206,40 | 236,45 | 0,1960 | 0,9862 |

Tablo 2'den görüldüğü üzere, Pentanoik asit ve Bütanoik asit varlığında F ve Z değerlerinin saf ortamda elde edilen değerlere kıyasla belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. Bileşiklerin sabit bir özelliği olan Z değerinin ($Z=F_1/F$) kararlı nükle oluşum kinetiği ile bağlantılı olan J_0 kinetik parametresine, F değerinin ise B sabitinin yanı sıra J_0 kinetik parametresinin değerine bağlı olduğu literatürde belirtilmiştir [17]. Bunun yanında Z değerinin bir sistemde nükleasyonu engelleyen ya da destekleyen aşırı kristallerinin ve safsızlıkların varlığına ve karıştırma hızı gibi çeşitli faktörlere de bağlı olarak değişebileceği vurgulanmıştır [7]. Z değerindeki değişim, kritik boyuttaki 3D kararlı nüklelerin görünür hale gelmelerindeki büyüme hızlarındaki farktan kaynaklı olabileceği ve kararlı nüklelerin büyüme hızları ne kadar büyük ise bu sabitin değerinin o kadar büyük olacağı da yine literatürde belirtilmiştir [7]. Buna göre Tablo 2'de de görüldüğü gibi hesaplanan Z değerlerinin Pentanoik ve Bütanoik asit varlığında düşme eğilimi göstermesi, bu yağ asitleri varlığında kalsiyum laktat pentahidrat kararlı nüklelerinin büyüme hızının da düşme eğiliminde olacağını göstermektedir. Hesaplanan Z değerlerinin kalsiyum laktat çözeltisindeki yağ asiti konsantrasyonuna bağlı değişimi Şekil 5'de sunulmuştur.



Şekil 5. Kalsiyum laktat çözeltisindeki yağ asiti konsantrasyonuna karşı Z değerleri

Şekil 5'de gösterilen Z-yağ asit konsantrasyonu ilişkisi kullanılarak α_{eff} değerleri, Pentanoik ve Bütanoik asit varlığında sırasıyla $-0,2318$ ve $-0,3008$ olarak bulunmuştur. Elde edilen negatif α_{eff} değerleri her iki yağ asitinin çözünen moleküllerin gelişen 3D nükleiyeye entegrasyonunu desteklediğini göstermektedir. Ayrıca bu değerler karşılaştırıldığında bu entegrasyonda Bütanoik asitin Pentanoik asitten daha etkin olduğu söylenebilmektedir. Literatürde α_{eff} değerlerinin, kullanılan katkı maddelerinin difransiyel adsorpsiyon ısı, Q_{diff} değerleri ile ilişkili olduğu ve düşük Q_{diff} ve $|\alpha_{eff}|$ değerlerinin de bu katkı maddelerinin nükleasyonu artırıcı etkisinin düşük olacağı belirtilmektedir [14]. Dolayısıyla, her iki katkı maddesinin nükleasyonun artırıcı etkileri, $|\alpha_{eff}|$ değerleri dikkate alınarak kıyaslandığında, Pentanoik asitin nükleasyonu artırıcı etkisinin Bütanoik asitten daha düşük olduğu söylenebilmektedir.

3.1 Sonuç ve Değerlendirmeler

Elde edilen sonuçlar, kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin metastabil bölge genişliğindeki artışın, katkı maddelerinin çözelti içindeki nükleilerin büyüyen yüzeylerine adsorplanması ile açıklanabileceğini göstermektedir. Bu da, Pentanoik ve Bütanoik asit varlığında kristalizasyon prosesinin kontrolünün daha kolay olacağını göstermektedir. Katkı maddesi olarak kullanılan yağ asitleri varlığında nükle oluşum mekanizmasının değiştiği tespit edilmiştir. Saf ortamda nükle oluşumu, ani nükleasyon mekanizmasıyla, yağ asitleri varlığında ise progresif nükle oluşum mekanizması ile gerçekleşmektedir. Dolayısıyla saf ortamda nükleiler kristalizasyon prosesinin başlangıcında tek seferde oluşup, ardından büyür ve kristalleri oluştururlar, yağ asitleri varlığında ise nükle oluşumu uzun zamana yayılır ve varolan büyüyen nükleilerin varlığında sürekli nükle oluşumu söz konusudur. Sonuç olarak, saf ortamda kristalizasyon prosesinde mevcut nükleilerin büyüme basamağı önem kazanır iken, yağ asitleri varlığında nükleasyon ve büyüme basamaklarının her ikisi de kristalizasyonun kontrolü açısından önemlidir. Katkı maddeleri varlığında hesaplanan Z değerlerindeki azalma ise kalsiyum laktat pentahidrat kararlı nükleilerinin büyüme hızının da düşme eğiliminde olacağını göstermektedir. Ayrıca Z değerlerinden yararlanılarak tespit edilen α_{eff} değerleri, her iki yağ asitinin çözünen moleküllerin gelişen 3D nükleiyeye entegrasyonunu desteklediğini göstermektedir. Yağ asitleri varlığında tespit edilen bu deneysel sonuçlar ve onların iki farklı yaklaşıma göre teorik yorumlamaları kalsiyum laktatın peynir yüzeyindeki istenmeyen kristalizasyonunun geciktirilmesinin ve/veya engellenmesinin ve ilaç sektöründe kullanılacak olan kalsiyum laktatın istenilen nitelikte elde edilmesinin yağ asitlerinin konsantrasyonlarının kontrolü ile sağlanabileceğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Suda, R., Suzuki, T., Takiguchi, R., Egawa, K., Sano, T., & Hasegawa, K., (2006). The Effect of Adding Calcium Lactate to Xylitol Chewing Gum on Remineralization of Enamel Lesions. *Caries Research*, 40(1), 43–46.
- [2] Luna-Guzman, I., & Barrett, D.M., (2000). Comparison of Calcium Chloride and Calcium Lactate Effectiveness in Maintaining Shelf Stability and Quality of Fresh-Cut Cantaloupes. *Postharvest Biology and Technology*, 19(1), 61–72.
- [3] Bolhuis G.K., Eissens A.C., & Zoestbergen E., (2001). DC Calcium Lactate, a New Filler-Binder for Direct Compaction of Tablets. *International Journal of Pharmaceutics*, 221(1-2), 77-86.
- [4] Agarwal S., Sharma K., Swanson B.G., Yüksel, G.Ü., & Clark S., (2006). Nonstarter Lactic Acid Bacteria Biofilms and Calcium Lactate Crystals in Cheddar Cheese. *Journal of Dairy Science*, 89(5), 1452-66.
- [5] He, S., Oddo, J.E., & Tomson, M.B., (1994). The Inhibition of Gypsum and Barite Nucleation in NaCl Brines at Temperatures from 25 to 90°C. *Applied Geochemistry*, 9(5), 561-567.
- [6] Sangwal, K., (2009). A novel self-consistent Nyvlt-like equation for metastable zone width determined by the polythermal method. *Crystal Research and Technology*, 44(3), 231–247.
- [7] Sangwal, K., (2009). Novel Approach to Analyze Metastable Zone Width Determined by the Polythermal Method: Physical Interpretation of Various Parameters. *Crystal Growth & Design*, 9(2), 942-950.
- [8] Kıran-Yıldırım B., Sayan, P., & Titiz-Sargut, S. (2014, Eylül). *Kalsiyum Laktatın Metastabil Bölge Genişliği Üzerine Yağ Asitleri Etkisinin İncelenmesi*. A. Aşkın, F. Tümsük, A. Çırtak, B. Karabacakoğlu & C. Aydın Şamdan (Ed.). XI. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir (618-619). Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği.
- [9] Sangwal, K., (2011). Recent developments in understanding of the metastable zone width of different solute-solvent systems. *Journal of Crystal Growth*, 318(1), 103–109.
- [10] Kashchiev, D., Borissova, A., Hammond, R. B., & Roberts, K. J., (2010). Effect of cooling rate on the critical undercooling for crystallization. *Journal of Crystal Growth*, 312(5), 698-704.
- [11] Wang L., Feng H., Peng J., Dong N., Li W., & Dong Y., (2015). Solubility, Metastable Zone Width and Nucleation Kinetics of Sodium Dichromate Dihydrate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(1), 185-191.
- [12] Sangwal, K., (2009). Effect of impurities on the metastable zone width of solute-solvent systems. *Journal of Crystal Growth*, 311(16), 4050-4061.
- [13] Qian, Y., Lu, G., Sun, Y., Song, X., & Yu, J., (2014). Metastable zone width of $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ during cooling crystallization. *Crystal Research and Technology*, 49(1), 78-83.
- [14] Sangwal, K., (2010). On the effect of impurities on the metastable zone width of phosphoric acid. *Journal of Crystal Growth*, 312(22), 3316-3325.

- [15] Kashchiev, D., Borissova, A., Hammond, R.B., & Roberts, K. J., (2010). Dependence of the Critical Undercooling for Crystallization on the Cooling Rate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114 (16), 5441-5446.
- [16] Kashchiev D., (2000). *Nucleation: basic theory with applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- [17] Mielniczek-Brzóska, E., (2014). Effect of sample volume on the metastable zone width of potassium nitrate aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 401 (1), 271–274.